

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-290617

(43)Date of publication of application : 17.10.2000

(51)Int.Cl.

C09J 9/02

H01B 1/22

(21)Application number : 11-101480

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.04.1999

(72)Inventor : MORI MARIKO  
SEO ATSUSHI  
HANABATAKE HIROYUKI

## (54) ELECTROCONDUCTIVE ADHESIVE AND USAGE THEREOF

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a copper-based adhesive having a high shear strength and a high electroconductivity, scarcely fluctuating the characteristics with surrounding environments and useful for semiconductor elements, etc., by specifying the ratio of phenolic hydroxyl group equivalents to epoxy equivalents in essential components.

SOLUTION: This adhesive comprises (A) a metal filler, (B) an epoxy compound, (C) a novolak type phenol resin, (D) a low-molecular polyhydric phenol (preferably hydroquinone) and (E) a softening agent and the component A is a metal powder containing at least 50-100 wt.% of copper. The ratio of phenolic hydroxyl group equivalents to epoxy equivalents in the objective adhesive is 1-2. For example, a bisphenol A type epoxy resin or a low-molecular epoxy compound such as neopentyl glycol diglycidyl ether is preferably used alone or mixed for use as the component B.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-290617

(P2000-290617A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

C 0 9 J 9/02

C 0 9 J 9/02

4 J 0 4 0

H 0 1 B 1/22

H 0 1 B 1/22

D 5 G 3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-101480

(22) 出願日

平成11年4月8日 (1999. 4. 8)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 森 真理子

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 瀬尾 篤

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 花畑 博之

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

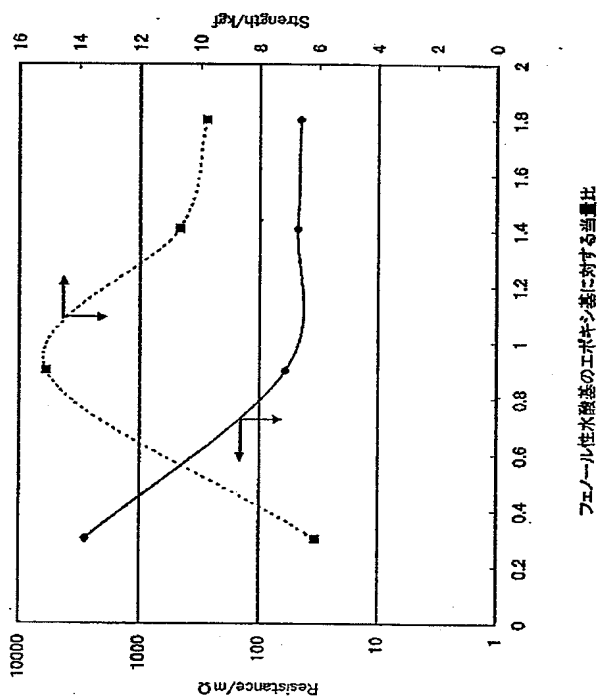
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性接着剤およびその使用法

(57) 【要約】

【課題】 高い剪断強度と高い導電性を有し、しかも周囲環境による特性の変動が小さい銅系の導電性接着剤を提供する

【解決手段】 銅を含有する金属フィラーと、エポキシ化合物と、ノボラック型フェノール樹脂と、低分子多価フェノールと、硬化剤とを必須成分とし、且つ必須成分中のフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比が1～2であることを特徴とする導電性接着剤。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属フィラー、エポキシ化合物、ノボラック型フェノール樹脂、低分子多価フェノール、硬化剤からなる導電性接着剤で、金属フィラーが少なくとも銅を50重量%以上100重量%以下含有する金属粉であり、かつ、該導電性接着剤中のフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比が1～2であることを特徴とする導電性接着剤。

【請求項2】 低分子多価フェノールがヒドロキノンであることを特徴とする請求項1記載の導電性接着剤。

【請求項3】 請求項1または2記載の導電性接着剤と被着体とからなる構造体において、該被着体の接着部の少なくとも一部に錫を有しない金属を有することを特徴とする構造体。

【請求項4】 該被着体の接着部の少なくとも一部に存在する金属が銀パラジウム合金、銅、銀、金の内から選ばれた一つ以上の金属からなる請求項3に記載の構造体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ICやLSI、その他の半導体素子および各種電気電子部品の組立あるいは、基板への接着に用いる導電性接着剤およびこれを用いた構造体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、ICやLSI、その他の半導体素子および各種電気電子部品の組立あるいは基板への接着には、導電材料としての銅、アルミニウム、金、銀、ニッケル、Sn-Pb共晶はんだ（以下はんだと称する）、モリブデン、パラジウム合金等の金属が用いられている。

【0003】中でも優れた導電性や高い信頼性の点からはんだが広く使用されてきた。中でもはんだを用いた接続技術はフリップチップ接続、BGA、ソルダーボール接続、印刷回路板（PCB）へのICパッケージなど多くの分野で用いられている。また、表面実装材料としてのチップ抵抗やセラミックコンデンサーも接続部位がはんだであるものが主流である。

【0004】しかしながら、近年の軽薄短小化に伴い半導体素子等や電気電子部品は小型化、高性能化が進み、接続端子の幅および間隔を狭めた微細ピッチの多数接続端子が必要となってきたが、はんだを用いた場合、接続端子の微細ピッチが進むとはんだ付け時にブリッジ現象を起こす危険性を有し、微細ピッチへの対応には限界がある。更に、はんだはリフロー温度が高いために接合できる部材に制約があることも問題である。また、はんだは鉛を含有しているという点で環境保護の観点からも問題とされている。

【0005】そこで、はんだに代わる接続材料として導電性接着剤が注目されている。現在、導電性接着剤には

高い剪断強度と導電性を有すること、これらの特性が環境試験において変動が小さいことが求められている。具体的には、被着体の部材によって異なるが、3.2mm×1.6mm積層セラミックコンデンサーで剪断強度が3kgf以上、接続抵抗100mΩ以下、さらにヒートサイクル試験におけるこれらの変動率が30%以内程度が必要である。ここで、本発明においては導電性を接続抵抗の値によって評価している。即ち、低い接続抵抗は高い導電性を有することを意味する。

【0006】導電性接着剤としては通常銀フィラーにエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を配合したものが用いられる。しかしながら銀を用いた導電性接着剤はコストが高い点、マイグレーションを起こしやすい点から使用に制限があり、より安価でマイグレーションを起こさない安定な銅系粉末を用いた導電性接着剤による代替が望まれている。しかしながら銅系導電性接着剤は、銅粉末が、貯蔵中あるいは硬化時に酸化して高い導電性を維持し得ないという問題がある。

【0007】酸化防止対策として各種添加剤の添加、あるいはバインダーとしてレゾール樹脂を用いるなどの工夫がなされているが、剪断強度が弱かったりあるいは剪断強度の安定性が劣るという問題が解決されていない。レゾール樹脂を用いた例では特公平7-109930号公報等が開示されているが剪断強度が低いために塗料用途でしか使用できていない。また特開平8-302312号公報ではレゾール樹脂を用いた接着剤を開示しているがこの場合も高い剪断強度が得られていない。

【0008】すなわち銅系の導電性接着剤では高い剪断強度と高い導電性を有し、しかも長期安定性、熱安定性に優れたものは開発されていないのが現状である。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目標は高い剪断強度と高い導電性を有し、しかも周囲環境による特性の変動が小さい銅系の導電性接着剤を開発することであり、本接着剤に対する被着体に錫を含まない金属部材を用いた場合に、特に電気電子材料として優れた特性を示す構造体を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、導電性接着剤として銅を含有する金属フィラーと、エポキシ化合物と、ノボラック型フェノール樹脂と、低分子多価フェノール化合物と、硬化剤とを必須成分とし、且つ、必須成分中のフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比を1～2とすることにより高い剪断強度と導電性を有し、しかも環境試験による特性の変動が小さく信頼性が高いことを見だし、本発明に至った。

【0011】またこの導電性接着剤を用いて銀パラジウム、銅、金、銀等、錫を含まない金属を被着体として接着を行ったところ、より高い剪断強度と導電性を示し、

しかも環境試験耐性も特に優れていることを見いだした。すなわち、本発明は、

1、金属フィラー、エポキシ化合物、ノボラック型フェノール樹脂、低分子多価フェノール、硬化剤からなる導電性接着剤で、金属フィラーが少なくとも銅を50重量%以上100重量%以下含有する金属粉であり、かつ、該導電性接着剤中のフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比が1~2であることを特徴とする導電性接着剤。

2、低分子多価フェノールがヒドロキノンであることを特徴とする1記載の導電性接着剤。

3、1または2記載の導電性接着剤と被着体とからなる構造体において、該被着体の接着部の少なくとも一部に錫を有しない金属を有することを特徴とする構造体。

4、該被着体の接着部の少なくとも一部に存在する金属が銀パラジウム合金、銅、銀、金の内から選ばれた一つ以上の金属からなる3に記載の構造体に関する。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。なお、本発明において有機バインダーとは導電性接着剤から金属フィラーを除いた成分を言う。本発明に用いられる金属フィラーは、銅の含有量が少なくとも50重量%以上100重量%以下であることを特徴とする。銅の含有量が50重量%未満であると銅以外の金属によるマイグレーションが生じやすくなる。また金属種によっては導電性が著しく損なわれる。一方、銅の含有量は50重量%以上であれば100重量%でも構わない。銅の酸化は有機バインダーにより抑制されているからである。

【0013】金属フィラーの形状については球状、フレーク状、樹枝状、鱗片状のものが単独あるいは2種以上の混合系で用いられる。接着強度を高めるには中でもフレーク状、樹枝状の形状が好ましい。また金属フィラーは粗粉と細粉を混合して用いることもできる。また、銅含有量100重量%の金属フィラーには市販品をそのまま使用することが可能であり、例えば福田金属箔工業(株)製のFCC-SP-99が挙げられる。

【0014】本発明の金属フィラーの合成方法としては、公知の方法を用いることができる。例えばガスアトマイズ法、水アトマイズ法、遠心アトマイズ法、ロールアトマイズ法、ボールミル法、ジェット法、コールドストリーム法、還元法、電解法、カルボニル法、真空蒸発法、ガス中蒸発法、等がある。また、各種コート法、メッキ法により多層構造にすることも可能である。中でも窒素、アルゴン、水素、ヘリウム等を用いる不活性ガスアトマイズ法による合成は、冷却時に金属の融点差に基づく傾斜合金構造ができ、メッキ粉末に比べ金属間剥れが無く、かつ、耐マイグレーション、耐酸化性の優れた合成方法である。

【0015】特開平4-268381号公報にはアルゴンガスによる不活性ガスアトマイズ法で銀と銅を用いた金属フィラーの製造方法が開示されている。金属フィラ

ーの有機バインダーに対する重量比は、該導電性接着剤の用途に応じて適切な範囲で選択することができる。重量比は40%~95%であることが好ましい。40%未満では十分な導電性を得ることが難しい。95%を越えると粘性が高くなり作業性が劣る。より好ましくは50%~95%である。

【0016】本発明におけるエポキシ化合物とはオキシラン環を有する化合物の総称であり、通常エポキシ樹脂と低分子エポキシ化合物を単独あるいは混合して用いる。本発明において有機バインダー中のエポキシ化合物の重量比は10%~80%が好ましい。10%未満では粘度が高くなって、作業性が悪くなる上に、十分な強度を得ることが難しくなる。80%を越えると十分な導電性が発現しない。さらに好ましくは20~70%である。なおエポキシ樹脂を単独で用いる場合には30~70%が好ましく、40%~65%がより好ましい。また、エポキシ樹脂と低分子エポキシ化合物を混合して用いる場合は、エポキシ樹脂と低分子エポキシ化合物の配合比は任意の比で用いることができるが、より好ましくは100:0~30:70であり、さらに好ましくは90:10~50:50である。

【0017】本発明に用いられるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、(クレゾール)ノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール型、レゾルシン型エポキシ樹脂、テトラヒドロキシフェニルエタン型エポキシ樹脂、ポリアルコールポリグリコール型エポキシ樹脂、グリセリントリエーテル型エポキシ樹脂、ポリオレフィン型エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、シクロペンタジエンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシドなどが挙げられる。また公知のゴム変性エポキシ樹脂を用いることもできる。

【0018】これらは単独で用いても良いし2種以上を混合して用いても良い。十分な接合強度を与えるためには、ビスフェノールA型エポキシとナフタレン型エポキシ樹脂が好ましい。特にビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。本発明における低分子エポキシ化合物とは、通常の希釈剤として用いられるものであり、例えばフェノキシアルキルモノグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、N、N-ジグリシジルアニリン、N、N-ジグリシジルトリジン、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルおよび液状の各種ポリシロキサンジグリシジルエーテルが挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。希釈剤として低沸の有機溶剤ではなく、このような低分子エポキシ化合物を用いることで、硬化時

にボイドの発生がなく安定な硬化物を得ることができ、硬化時間を短縮できる利点もある。

【0019】本発明における低分子エポキシ化合物の25℃における粘度は1 cP以上200 cP以下のものが好ましく、より好ましくは1 cP以上100 cP以下である。25℃における粘度が200 cP以下の液状エポキシ化合物であれば、少量を加えただけで適度な粘度の導電性接着剤を得ることができて好ましい。このような化合物の例としては、上記化合物中でネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルが特に好ましい。

【0020】本発明のノボラック型フェノール樹脂はフェノールとホルマリンから合成されるものである。レゾール型フェノール樹脂は硬化時に揮発成分を発生することから接着物中にボイドが発生し、信頼性に悪影響を与え好ましくない。有機バインダー中のノボラック型フェノール樹脂の重量比は2%~40%が好ましい。2%未満では十分な導電性が発現しない。40%を越えると粘度が高くなって、作業性が悪くなる上に、十分な強度を得ることが難しくなる。さらに好ましくは5~30%である。

【0021】本発明の低分子多価フェノール化合物としては、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、メチルヒドロキノン、ビニルヒドロキノン、ターシャールブチルヒドロキノン、クロルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、1、2、4-ベンゼントリオール、ピロガロール、フロログリシンなどが単独あるいは2種以上を混合して用いられる。高強度、高導電性の導電性接着剤を得るためには、特にヒドロキノンが好ましい。有機バインダー中の低分子多価フェノールの重量比は5%~50%が好ましい。5%未満では高い導電性が得られない。50%を越えると接着性が低下したり、導電性が低下したりペーストの吸水性が高くなる。さらに好ましくは10%~40%である。

【0022】本発明における導電性接着剤中のフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比は1~2である場合に高い導電性、高い剪断強度を同時に発現し、さらにこれらの特性を安定に維持する。より好ましくは1.2~1.8である。図1は2mm×2mm×1mmの銅チップを用いた場合の導電性接着剤中のエポキシ当量に対するフェノール性水酸基当量との比と抵抗値と剪断強度の関係を示したものである。この図から明らかにフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比が1以下では高い導電性およびその安定性が得られない。2を越えると高い剪断強度が得られない。また、当量比が1以下では安定性は著しく低下し、2を越えると粘度が高くなって作業性が悪くなる。

【0023】本発明の導電性接着剤には、実用的な温度と時間で硬化させるためには硬化剤が必要である。硬化剤としては、脂肪族ポリアミン系としてトリエチレンテ

ラミンなどがあり、芳香族アミン系としてはm-キシレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホンなどがあり、第三級アミン系としてはベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノールなどがあり、酸無水物系としては無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などがあり、三フッ化ホウ素アミンコンプレックス系としては三フッ化ホウ素-ピペリジンコンプレックスなどがある。あるいはビスフェノールAなどのビスフェノール化合物でもよい。またジシアンジアミド、2-エチル-4-メチルイミダゾール、トリス(メチルアミノ)シランなども硬化剤として有用である。

【0024】これら硬化剤は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせても良い。硬化剤の添加量は硬化剤の種類により異なる。例えば、酸無水物のようにグリシジル基と反応する場合は、エポキシ当量から最適添加量が決められる。また、触媒的に反応する場合は、有機バインダーに対する重量比で1~30%が一般的である。これらの硬化剤の室温での反応性が高い場合は、使用直前に硬化剤を含む液を導電性接着剤に混合したり、硬化剤をゼラチンなどのカプセルに封入したマイクロカプセルにするなどができる。

【0025】本発明に用いる導電性接着剤には公知の硬化促進剤、難燃剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、沈降防止剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、顔料、消泡剤、粘着性付与剤など各種の添加剤も添加して諸物性を改良することができる。本発明の導電性接着剤は上記の各種成分をボールミル、ロールミル、プラネタリーミキサー等の各種混練機を用いて常法により、例えば10~60分間混練することにより得られる。

【0026】固体のノボラック型フェノール樹脂を液体のエポキシ化合物と混合する際には予め適温で加熱して混合することも有効である。本発明の導電性接着剤を用いて被着体を固着接合する方法は、被着体として用いる配線基板および電子部品の形状などの条件により最適な方法を選ぶことができる。例えば、表面実装用の電子部品を固着接合する場合は、配線基板の電子部品接着部に対応する部分(以下パッドと称する)にあらかじめスクリーン印刷法やディスペンサー法などによりペースト状の導電性接着剤を塗布する。塗布したペーストの上から電子部品の接着部を押し付けるようにしてパッド上に粘着させ、必要に応じて低温で予備加熱を行なった後に加熱硬化させることにより実装配線基板を得ることができる。ここで、電子部品の接着部は電極としての役割も果たすことが可能となる。また、低温から徐々に昇温させて硬化する方法も有効である。

【0027】予備加熱の温度は40℃から90℃の範囲が一般的である。硬化温度は用いるエポキシ化合物、ノボラック型フェノール樹脂の反応温度から最適条件を設

定できるが130℃から220℃が一般的である。予備加熱時間は用いる温度により異なるが2時間以内が一般的である。また、電子部品の接着部にあらかじめスクリーン印刷またはディップ法などによりペースト状の導電性接着剤を塗布し、必要に応じて予備加熱したものを上記の同様の手順でパッド上にあらかじめ塗布されたペースト状の導電性接着剤に粘着させて固着接続してもよく、接着強度がさらに良好で好ましい。

【0028】上記予備加熱は、ボイドの発生を抑制するのに有効な手段である。また、予備加熱後、さらに100℃前後で硬化を進めることにより、仮接着ができる。この状態で導通などのチェックを行い、もし不良が発見された場合は、部品を剥離して再度接着し直すことが可能である。さらに硬化後に接続不良が発見された場合にも剥離して接続し直すことが可能である。

【0029】配線基板の導体は銅箔をパターンニングして形成した配線回路でも良いし、銀粉や銅粉および本発明の導電性接着剤で形成された配線回路でもよい。電子部品の接着部には少なくともその一部に銅、アルミニウム、銀、パラジウム、銀-パラジウム、金、白金、ニッケル、I/Oガラスなど錫を含まない金属部材を用いることで優れた接着性と導電性が安定に得られる。特に好ましくは、銀-パラジウム、金、銀、銅電極からなる金属部材であることが好ましい。本発明の導電性接着剤は導電性ペーストとしてビア形成、スルーホール穴埋め、抵抗体端子電極、コンデンサ電極などにも用いることができる。導電塗料としての使用も可能である。

#### 【0030】

【発明の実施の形態】以下の実施例と比較例によって本発明を具体的に説明する。評価法は下記の方法で行った。実施例1から6および比較例1から3についての剪断強度、接続抵抗は以下のように行った。

【0031】剪断強度は、銅箔で回路形成されたガラスエポキシ配線基板上に導電性接着剤を厚さ40～70ミクロンに保って塗布し、銀-パラジウム積層セラミックコンデンサチップ（株式会社村田製作所製、チップサイズ3.2mm×1.6mm）あるいは、はんだめっき積層セラミックコンデンサチップ（株式会社村田製作所製、チップサイズ3.2mm×1.6mm）を搭載して所定温度で硬化させ、作成した硬化物にプッシュルゲージの先端を押し込みチップ脱落時の強度を読み取ることによって測定した。

【0032】接続抵抗は上記サンプルの銀パラジウム積層セラミックコンデンサチップと配線基板の銅箔回路部に測定用端子を付けて4極端子法で測定した。実施例7と8および比較例4と5についての剪断強度、接続抵抗は以下のように測定した。剪断強度は、銅板上に導電性接着剤を厚さ70～100ミクロンに保って、幅2mm長さ2mmに塗布し、銅チップ（2mm×2mm×1mm）を5つ乗せて所定温度で硬化させ、作成した硬化物にプッシュ

ルゲージの先端を押し込みチップ脱落時の強度を読み取ることによって測定した。接続抵抗は上記サンプルの銅チップと銅板に測定用端子を付けて4極端子法で測定した。

【0033】また全ての実施例、比較例において、剪断強度と接続抵抗の安定性は冷熱衝撃試験機（タバイエスベック株式会社製TSV-40st）を用いて大気下-55℃で30分保持した後125℃に昇温し再度30分保持する操作を500回繰り返した時の測定前後の剪断強度と接続抵抗の変動率で評価した。

#### 【0034】

##### 【実施例1】（1）銅合金粉末の作成

銅合金粉末は以下の方法で得た。銅粉（純度99.9%）720g、銀粉（純度99.9%）180gを混合し、黒鉛るつぼ（窒化ホウ素製ノズル付き）に入れ、アルゴン雰囲気下で高周波誘導加熱により熔融し、1600℃まで加熱した。この融液をアルゴン大気圧下でノズルより30秒間で噴出した。同時に、ボンベ入りアルゴンガス（ボンベ圧力150気圧）4.2NTPm3を噴出する融液に向かって周囲のノズルより噴出した。得られた粉末を走査型電子顕微鏡（日立製作所（株）製S-900）で観察したところ球状（平均粒径19.6ミクロン）であった。この粉末表面の銀濃度をXPS（KRATOS社製XSAM800）を用いて分析した結果、 $Ag/(Ag+Cu)$ （原子比）は0.5であった。粉末表面の銀濃度は平均の銀濃度の3.5倍であった。得られた銅合金粉末のうち20ミクロン以下の径の粉末を分級して抜きだし、導電性接着剤の作成に使用した。

##### 【0035】（2）導電性接着剤作成と評価

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製EXA850CRP、エポキシ当量171）6.1部とエポキシ化合物（共栄社化学（株）製100MF、エポキシ当量142）1.9部、ノボラック型フェノール樹脂（昭和高分子（株）製BRG555、フェノール性水酸基当量103）1.5部を50℃で混合して得た溶液9.5部とヒドロキノ（和光純薬（株）製）3.2部、ステアリン酸（和光純薬（株）製）0.3部、上記（1）で得た合金85.9部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX3741（旭化成工業（株）製）を1重量部加え、金属へらで5分間混練して導電性接着剤を得た。ここでのフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比は、1.4である。この導電性接着剤を用いて上記記載のようにを接合した後80℃で10分間予備加熱した後180℃で30分間硬化させて、上記方法で評価した。剪断強度は4.5kgf、抵抗は30mΩであった。さらにヒートサイクル試験後の抵抗および強度の変動率は各々20%以内であった。強度と導電性、安定性を兼ね備えた導電性接着剤構造物である。

## 【0036】

【実施例2】ビスフェノールA型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業(株)製EXA850CRP、エポキシ当量171）6.1部とエポキシ化合物（共栄社化学(株)製100MF、エポキシ当量142）1.9部、ノボラック型フェノール樹脂（昭和高分子(株)製BRG555、フェノール性水酸基当量103）1.5部を50℃で混合して得た溶液9.5部とヒドロキノ（和光純薬(株)製）2.4部、ステアリン酸（和光純薬(株)製）0.3部、上記実施例1（1）で得た合金85.9部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX3741（旭化成工業(株)製）を1重量部加え、金属へらで5分間混練した。ここでのフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比は、1.1である。この導電性接着剤を用いて上記記載のように銀-パラジウム積層セラミックコンデンサチップ（株式会社村田製作所製、チップサイズ3.2mm×1.6mm）を接合した後80℃で10分間予備加熱した後180℃で30分間硬化させて、剪断強度と接続抵抗を測定した。その結果、剪断強度は5.0kgf、抵抗は40mΩであった。さらにヒートサイクル試験後の剪断強度および接続抵抗の変動率は各々20%以内であった。

## 【0037】

【実施例3】ビスフェノールA型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業(株)製EXA850CRP、エポキシ当量171）6.1部とエポキシ化合物（共栄社化学(株)製100MF、エポキシ当量142）1.9部、ノボラック型フェノール樹脂（昭和高分子(株)製BRG555、フェノール性水酸基当量103）1.5部を50℃で混合して得た溶液9.5部とヒドロキノ（和光純薬(株)製）4.9部、ステアリン酸（和光純薬(株)製）0.3部、上記実施例1（1）で得た合金85.9部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX3741（旭化成工業(株)製）を1重量部加え、金属へらで5分間混練し、導電性接着剤とした。ここでのフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比は、2.0である。この導電性接着剤を用いる以外は実施例2と同様に行い、剪断強度と接続抵抗を測定した。その結果、剪断強度は4.0kgf、接続抵抗は25mΩであった。さらにヒートサイクル試験後の剪断強度および接続抵抗の各々の変動率は10%以内であった。

## 【0038】

【実施例4】ビスフェノールA型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業(株)製EXA850CRP、エポキシ当量171）6.1部とエポキシ化合物（共栄社化学(株)製100MF、エポキシ当量142）1.9部、ノボラック型フェノール樹脂（昭和高分子(株)製BRG555、フェノール性水酸基当量103）1.5部を

50℃で混合して得た溶液9.5部とヒドロキノ（和光純薬(株)製）3.2部、ステアリン酸（和光純薬(株)製）0.3部、銅粉末（福田金属箔工業(株)製FCC-SP-99）76.0部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX3741（旭化成工業(株)製）を1重量部加え、金属へらで5分間混練し、導電性接着剤とした。ここでのフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比は、1.4である。この導電性接着剤を用いる以外は実施例2と同様に行い、剪断強度と接続抵抗を測定した。その結果、剪断強度は5.5kgf、接続抵抗は40mΩであった。さらにヒートサイクル試験後の剪断強度および接続抵抗の変動率は各々20%以内であった。

## 【0039】

【実施例5】ナフタレン型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業(株)製HP4032D、エポキシ当量150）6.1部とエポキシ化合物（共栄社化学(株)製100MF、エポキシ当量142）1.9部、ノボラック型フェノール樹脂（昭和高分子(株)製BRG555、フェノール性水酸基当量103）1.5部を50℃で混合して得た溶液9.5部とヒドロキノ（和光純薬(株)製）3.2部、ステアリン酸（和光純薬(株)製）0.3部、上記実施例1（1）で得た合金85.9部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX3741（旭化成工業(株)製）を1重量部加え、金属へらで5分間混練した。ここでのフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比は、1.3である。この導電性接着剤を用いる以外は実施例2と同様に行い剪断強度と接続抵抗を測定した。その結果、剪断強度は4.0kgf、抵抗は30mΩであった。さらにヒートサイクル試験後の剪断強度および接続抵抗の変動率は各々20%以内であった。

## 【0040】

【実施例6】ビスフェノールA型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業(株)製EXA850CRP、エポキシ当量171）6.1部とエポキシ化合物（共栄社化学(株)製100MF、エポキシ当量142）1.9部、ノボラック型フェノール樹脂（昭和高分子(株)製BRG555、フェノール性水酸基当量103）1.5部を50℃で混合して得た溶液9.5部とメチルヒドロキノ（和光純薬(株)製）3.2部、ステアリン酸（和光純薬(株)製）0.3部、上記実施例1（1）で得られた合金85.9部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX3741（旭化成工業(株)製）を1重量部加え、金属へらで5分間混練し、導電性接着剤とした。ここでのフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比は、1.3である。この導電性接着剤を用いる以外は

実施例2と同様に行い、剪断強度と接続抵抗を測定した。その結果、剪断強度は4.0kgf、接続抵抗は30mΩであった。さらにヒートサイクル試験後の剪断強度および接続抵抗の変動率は各々20%以内であった。

#### 【0041】

【実施例7】ビスフェノールA型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業(株)製EXA850CRP、エポキシ当量171）6.1部とエポキシ化合物（共栄社化学(株)製100MF、エポキシ当量142）1.9部、ノボラック型フェノール樹脂（昭和高分子(株)製BRG555、フェノール性水酸基当量103）1.5部を50℃で混合して得た溶液9.5部とヒドロキノ（和光純薬(株)製）3.2部、ステアリン酸（和光純薬(株)製）0.3部、上記実施例1で得た銅含有金属フィラー85.9部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX3741（旭化成工業(株)製）を1重量部加え、金属へらで5分間混練した。ここでのフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比は、1.4である。この導電性接着剤を用いて上記記載のように部品を接合した後80℃で10分間予備加熱した後180℃で30分間硬化させて、上記方法で評価した。剪断強度は10.7kgf、抵抗は47.6mΩであった。さらにヒートサイクル試験後の抵抗および強度の変動率は各々20%以内であった。強度と導電性、安定性を兼ね備した導電性接着剤である。

#### 【0042】

【実施例8】ビスフェノールA型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業(株)製EXA850CRP、エポキシ当量171）6.1部と低分子エポキシ化合物（共栄社化学(株)製100MF、エポキシ当量142）1.9部、ノボラック型フェノール樹脂（昭和高分子(株)製BRG555、フェノール性水酸基当量103）1.5部を50℃で混合して得た溶液9.5部とヒドロキノ（和光純薬(株)製）4.0部、ステアリン酸（和光純薬(株)製）0.3部、上記実施例1で得た銅含有金属フィラー85.9部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX3741（旭化成工業(株)製）を1重量部加え、金属へらで5分間混練した。ここでのフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比は、1.7である。この導電性接着剤を用いて上記記載のように部品を接合した後80℃で10分間予備加熱した後180℃で30分間硬化させて、上記方法で評価した。剪断強度は9.8kgf、抵抗は45.0mΩであった。さらにヒートサイクル試験後の抵抗および強度の変動率は各々20%以内であった。強度と導電性、安定性を兼ね備した導電性接着剤である。

#### 【0043】

【比較例1】ビスフェノールA型エポキシ樹脂（大日本

インキ化学工業(株)製EXA850CRP、エポキシ当量171）6.1部とエポキシ化合物（共栄社化学(株)製100MF、エポキシ当量142）1.9部、ノボラック型フェノール樹脂（昭和高分子(株)製BRG555、フェノール性水酸基当量103）1.5部を50℃で混合して得た溶液9.5部とヒドロキノ（和光純薬(株)製）0.7部、ステアリン酸（和光純薬(株)製）0.3部、上記実施例1（1）で得た合金85.9部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX3741（旭化成工業(株)製）を1重量部加え、金属へらで5分間混練し導電性接着剤とした。ここでのフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比は、0.6である。この導電性接着剤を用いる以外は実施例2と同様に行い、剪断強度、接続抵抗を評価した。その結果、剪断強度は2.0kgf、接続抵抗は1000mΩであった。さらにヒートサイクル試験後の剪断強度および接続抵抗の変動率は各々100%であった。

#### 【0044】

【比較例2】ビスフェノールA型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業(株)製EXA850CRP、エポキシ当量171）6.1部とエポキシ化合物（共栄社化学(株)製100MF、エポキシ当量142）1.9部、ノボラック型フェノール樹脂（昭和高分子(株)製BRG555、フェノール性水酸基当量103）1.5部を50℃で混合して得た溶液9.5部とヒドロキノ（和光純薬(株)製）7.0部、ステアリン酸（和光純薬(株)製）0.3部、上記実施例1（1）で得た合金85.9部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX3741（旭化成工業(株)製）を1重量部加え、金属へらで5分間混練し導電性接着剤とした。ここでのフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比は、2.8である。この導電性接着剤を用いる以外は実施例2と同様に行い、剪断強度および接続抵抗を測定した。その結果、剪断強度は2.0kgf、接続抵抗は30mΩであった。さらにヒートサイクル試験後の剪断強度および接続抵抗の変動率は各々20%以内であった。

#### 【0045】

【比較例3】ビスフェノールA型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業(株)製EXA850CRPエポキシ当量171）6.1部とエポキシ化合物（共栄社化学(株)製100MF、エポキシ当量142）1.9部、ノボラック型フェノール樹脂（昭和高分子(株)製BRG555、フェノール性水酸基当量103）1.5部を50℃で混合して得た溶液9.5部とヒドロキノ（和光純薬(株)製）3.2部、ステアリン酸（和光純薬(株)製）0.3部、上記実施例1（1）で得た合金85.9部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX3



741 (旭化成工業(株)製)を1重量部加え、金属へらで5分間混練し導電性接着剤とした。ここでのフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比は、1.4である。この導電性接着剤を用い、銀パラジウム積層セラミックコンデンサチップの代わりにはんだめっき積層セラミックコンデンサチップ(株式会社村田製作所製、チップサイズ3.2mm×1.6mm)を用いた以外は実施例2と同様に行い、剪断強度と接続抵抗を測定した。その結果、剪断強度は4.5kgf、接続抵抗は50mΩであった。さらにヒートサイクル試験後の剪断強度および接続抵抗の変動率は各々100%であった。

#### 【0046】

【比較例4】ビスフェノールA型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業(株)製EXA850CRP、エポキシ当量171)6.1部と低分子エポキシ化合物(共栄社化学(株)製100MF、エポキシ当量142)1.9部、ノボラック型フェノール樹脂(昭和高分子(株)製BRG555、フェノール性水酸基当量103)1.5部を50℃で混合して得た溶液9.5部とステアリン酸(和光純薬(株)製)0.3部、上記実施例1で得た銅含有金属フィラー85.9部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX3741(旭化成工業(株)製)を1重量部加え、金属へらで5分間混練した。ここでのフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比は、0.3である。この導電性接着剤を用いて上記記載のように部品を接合した後80℃で10分間予備加熱した後180℃で30分間硬化させて、上記方法で評価した。剪断強度は6.1kgf、抵抗は2815mΩであった。さらにヒートサイクル試験後の抵抗および強度の変動率は各々100%であった。

#### 【0047】

【比較例5】ビスフェノールA型エポキシ樹脂(大日本

インキ化学工業(株)製EXA850CRP、エポキシ当量171)6.1部と低分子エポキシ化合物(共栄社化学(株)製100MF、エポキシ当量142)1.9部、ノボラック型フェノール樹脂(昭和高分子(株)製BRG555、フェノール性水酸基当量103)1.5部を50℃で混合して得た溶液9.5部とヒドロキノン(和光純薬(株)製)1.7部、ステアリン酸(和光純薬(株)製)0.3部、上記実施例1で得た銅含有金属フィラー85.9部を3本ロールで混練して得たペーストに、マイクロカプセル型エポキシ硬化剤であるノバキュアHX3741(旭化成工業(株)製)を1重量部加え、金属へらで5分間混練した。ここでのフェノール性水酸基当量のエポキシ当量に対する比は、0.9である。この導電性接着剤を用いて上記記載のように部品を接合した後80℃で10分間予備加熱した後180℃で30分間硬化させて、上記方法で評価した。剪断強度は15.1kgf、抵抗は60.7mΩであった。さらにヒートサイクル試験後の抵抗および強度の変動率は各々50%であった。

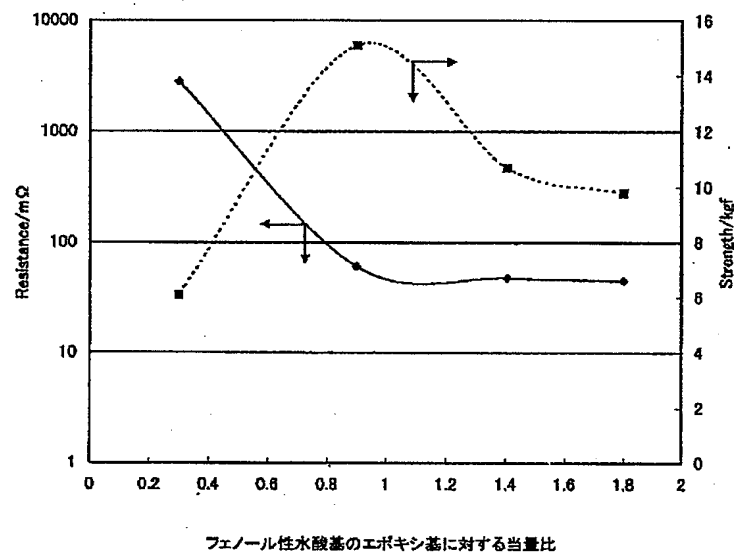
#### 【0048】

【発明の効果】本発明の導電性接着剤は、各種コンデンサ、金属フレーム、セラミック基板、有機基板などのIC、LSIなどの電子部品の接着に用いることができ、高い剪断強度と高い導電性を有すること、さらにその耐久性にも優れることから産業上大いに有用である、特に被着体の接着部に銀-パラジウム電極チップなど錫を含まない金属部材を有する電子部品を用いた場合にはより有用な効果を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例7と8比較例4と5における導電性接着剤中のフェノール性水酸基当量とエポキシの当量比と剪断強度、接続抵抗の関係を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J040 EB051 EB052 EC031 EC032  
 EC061 EC062 EC081 EC082  
 EC121 EC122 EC151 EC152  
 EC211 EC212 EC241 EC242  
 EC261 EC262 EK051 EK052  
 GA11 HA066 HA076 HA326  
 HB36 HB37 HB38 HB39 HB44  
 HB47 HC05 HC08 HC16 HC24  
 HD16 HD36 HD43 JA05 JB02  
 KA03 KA16 KA32 KA42 LA06  
 LA07 LA09 MA02 NA19 NA20  
 5G301 DA06 DA42 DA55 DA57 DD03